

GAS MEASURING INSTRUMENT AND ISOTOPIC CONCENTRATION RATIO MEASURING INSTRUMENT

Patent Number: JP11094737

Publication date: 1999-04-09

Inventor(s): CHO YOSHIO; MATSUSHIMA TOMOFUMI; HOSOMI SHOHEI; MAEKAWA HIROSHI; KAWANABE JUNICHI

Applicant(s): ALOKA CO LTD

Requested Patent: JP11094737

Application Number: JP19970251654 19970917

Priority Number
(s):

IPC Classification: G01N21/31

EC Classification:

Equivalents: JP3238109B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform the measurement of isotopic concentration ratios with high sensitivity by utilizing the absorption of laser beams.

SOLUTION: A resonator unit 100 is constituted of a laser resonator 114 filled up with a<13> CO₂ gas, another laser resonator 116 filled up with a<12> CO₂ gas, and an external resonator 118. In the external resonator 118, an absorption cell 120 filled up with a sample gas (the breath of a patient after the patient is dosed with a reagent) or another absorption cell 122 filled up with a reference gas is set. In the resonator 118, laser beams resonate and parts of the laser beams are absorbed by a gas excited when the laser beams resonate. The influence of the absorption of the laser beams reaches laser oscillators 114 and 116 through coupled mirrors and the oscillating actions of the oscillators 114 and 116 decline. Therefore, the influence of the absorption of the laser beams is largely reflected in the output of the resonator unit 100. The concentration ratio of<13> CO₂ to<12> CO₂ in the sample gas is computed based on the absorbed quantities of the first and second laser beams in the reference gas and sample gas. The resonance unit 100 can also be constituted in a waveguide type.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-94737

(43)公開日 平成11年(1999)4月9日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 1 N 21/31

識別記号

F I
G 0 1 N 21/31

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全8頁)

(21)出願番号

特願平9-251654

(71)出願人 390029791

アロカ株式会社

東京都三鷹市牟礼6丁目22番1号

(22)出願日

平成9年(1997)9月17日

(72)発明者 張吉夫

兵庫県神戸市東灘区鴨森台1-10-402

(72)発明者 松島朋史

奈良県磯城郡田原本町八尾527-42

(72)発明者 細美昌平

東京都三鷹市牟礼6丁目22番1号 アロカ
株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田研二 (外2名)

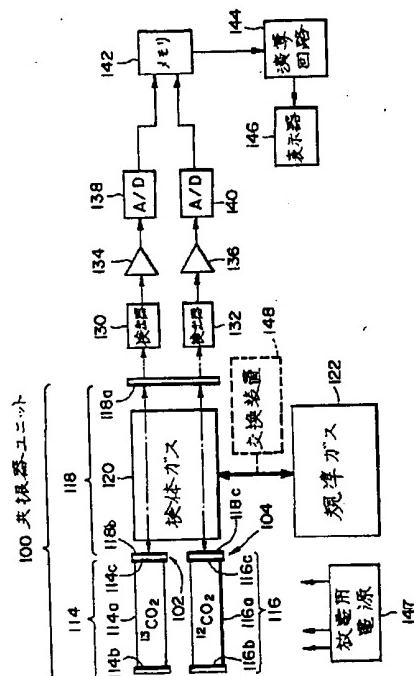
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガス測定装置及び同位体濃度比測定装置

(57)【要約】

【課題】 レーザー光の吸収を利用して同位体濃度比の測定を感度良く行う。

【解決手段】 共振器ユニット100は、¹³CO₂ガスが充填されたレーザー共振器114と、¹²CO₂ガスが充填されたレーザー共振器116と、外部共振器118とで構成される。外部共振器118には、検体ガス(試薬投与後の被検者の呼気)が充填される吸収セル120、又は、規準ガスが充填される吸収セル122がセットされる。外部共振器118でレーザー光が共振し、その際に励起されたガスによってレーザー光の一部が吸収される。その影響が結合ミラーを介してレーザー発振器114、116に及び、発振作用が低下する。このため、光吸収の影響が大きく出力に反映されることになる。規準ガス及びサンプルガスでの第1及び第2のレーザー光の吸収量に基づいて、サンプルガス中の¹²CO₂に対する¹³CO₂の濃度比が演算される。共振器ユニット100を導波路型として構成することもできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー媒質セルを含み、レーザー光を出射するレーザー発振器と、被測定ガスが入れられる吸収セルを含み、前記レーザー光を共振させる測定用共振器と、を含み、前記レーザー発振器及び前記測定用共振器は結合ミラー板を介して連結され、前記結合ミラー板の一方が前記レーザー発振器の出射ミラーとして機能し、前記結合ミラー板の他方面が前記測定用共振器の入射ミラーとして機能することを特徴とするガス測定装置。

【請求項2】 第1のレーザー媒質が入れられた第1のレーザー媒質セルを含み、第1のレーザー光を出射する第1のレーザー発振器と、前記第1のレーザー発振器と並列に設けられ、第2のレーザー媒質が入れられた第2のレーザー媒質セルを含み、第2のレーザー光を出射する第2のレーザー発振器と、前記第1及び第2のレーザー発振器に跨って直列配置され、被測定ガスが入れられる吸収セルを含み、前記第1及び第2のレーザー光を共振させる測定用共振器と、を含み、前記第1及び第2のレーザー発振器と前記測定用共振器は結合ミラー板を介して連結され、前記結合ミラー板の一方が前記レーザー発振器の出射ミラーとして機能し、前記結合ミラー板の他方面が前記測定用共振器の入射ミラーとして機能することを特徴とするガス測定装置。

【請求項3】 第1のレーザー媒質が入れられた第1のレーザー媒質セルを含み、第1のレーザー光を出射する第1のレーザー発振器と、前記第1のレーザー発振器と並列に設けられ、第2のレーザー媒質が入れられた第2のレーザー媒質セルを含み、第2のレーザー光を出射する第2のレーザー発振器と、前記第1及び第2のレーザー発振器に跨って直列配置され、サンプルガスが入れられた第1の吸収セル及び規準ガスが入れられた第2の吸収セルが選択使用され、前記第1及び第2のレーザー光を共振させる測定用共振器と、前記第1の吸収セル及び前記第2の吸収セルを交換するための交換機構と、前記サンプルガスによる前記第1及び第2のレーザー光の吸収と前記規準ガスによる前記第1及び第2のレーザー光の吸収に基づいて、同位体の濃度比を演算する演算手段と、を含み、前記第1及び第2のレーザー発振器と前記測定用共振器は結合ミラー板を介して連結され、前記結合ミラー板の一方が前記レーザー発振器の出射

ミラーとして機能し、

前記結合ミラー板の他方面が前記測定用共振器の入射ミラーとして機能することを特徴とする同位体濃度比測定装置。

【請求項4】 請求項3記載の装置において、

前記第1のレーザー媒質は $^{13}\text{CO}_2$ を有し、

前記第2のレーザー媒質は $^{12}\text{CO}_2$ を有し、

前記演算手段は、前記サンプルガス中における $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の濃度比を演算することを特徴とする同位体濃度比測定装置。

【請求項5】 請求項3記載の装置において、

前記サンプルガスは呼気であることを特徴とする同位体濃度比測定装置。

【請求項6】 レーザー媒質が入れられる主導波路が形成された基板と、

前記主導波路の一方端に設けられ、前記主導波路によって生成されるレーザー光を反射する第1のミラー隔壁と、

前記主導波路の他方端に設けられた中間隔壁と、

前記中間隔壁に対してセル収納空間を介して設けられ、

前記レーザー光を反射する第2のミラー隔壁と、

前記セル収納空間に挿入され、被測定ガスが入れられる副導波路が形成された吸収セルと、

を含み、

前記中間隔壁の一方面是、前記主導波路でレーザー光の発振を行わせるための出射ミラーとして機能し、

前記中間隔壁の他方面は、前記副導波路で前記レーザー光を共振させるための入射ミラーとして機能することを特徴とするガス測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガス測定装置及び同位体濃度比測定装置に関し、特に、被測定ガス中の複数の同位体の濃度比をレーザー光の吸収を利用して分析する装置に関する。

【0002】

【従来の技術】化学や医療の分野などにおいて、同位体をトレーサーとして利用する分析法が知られている。そのトレーサーとしては従来から放射性同位体が多く用いられている。これは放射線検出によってトレーサーの挙動を簡単に検出できるからである。しかし、放射性同位体には被曝や管理面での問題があるため、近年では、非放射性同位体がトレーサーとして利用されている。

【0003】ところで、最近、胃壁に存在可能な細菌である「ヘリコバクター・ピロリ」が胃潰瘍や胃癌などを発現させる原因体であるという報告が出されている。ヘリコバクター・ピロリは尿素を分解して二酸化炭素(CO_2)を発生する性質を有する。それゆえ、その性質を利用し、ヘリコバクター・ピロリの有無や存在量を検査する手法が提案されている。具体的には、被検者に尿素

系試薬を経口投与してから一定時間後、当該被検者の呼気を採取し、その呼気中にヘリコバクター・ピロリが生成した二酸化炭素が含まれるか否かに基づいて、その存在の有無が判定される。

【0004】この場合、上記の尿素系試薬を非放射性同位元素である¹³Cでラベリングし、呼気中の¹³CO₂と¹²CO₂の比とその自然界における存在比(1:99)との間における僅かなずれを測定すれば、ヘリコバクター・ピロリを定量できる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】同位体の濃度比を測定する手法として、質量分析による方法、スペクトル分析による方法など各種の方法が知られている。しかし、従来のいずれの手法でも、簡単かつ高感度に同位体濃度比の分析を行うことは困難である。特に、従来のヘリコバクター・ピロリの検査法では、分解能を確保するために多量の呼気が必要とされ、その取扱の不便さや被検者の負担が指摘されている。

【0006】なお、上記のような細菌の分析に限らず、一般的ガス分析においても、簡単かつ高感度に特定物質の定量を行える装置が要望されている。

【0007】米国特許4,684,805号公報にはサンプルガス中にレーザー光を通過させ、その際の光ガルバノ効果による光吸収を検出することによって、同位体比の測定を行う装置が記載されている。しかしながら、ガス中をレーザー光が1回通過する際におけるレーザー光の吸収はほんの僅かなものであり、検出感度を高めることは困難である。

【0008】米国特許5,394,236号公報(特開平7-20054号公報)、特開平4-364442号公報、特開平6-18411号公報には、同位体比の測定装置が開示されているが、簡単な構成でありながら高精度に同位体比の分析を行える装置は実現されていない。

【0009】本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、レーザー光の吸収を利用して被測定ガスの分析・測定を高感度かつ低コストで行える装置を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、呼気分析を行う場合に少量の呼気で十分な感度を得られる装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

(1) 上記目的を達成するために、本発明は、レーザー媒質セルを含み、レーザー光を出射するレーザー発振器と、被測定ガスが入れられる吸収セルを含み、前記レーザー光を共振させる測定用共振器と、を含み、前記レーザー発振器及び前記測定用共振器は結合ミラー板を介して連結され、前記結合ミラー板の一方が前記レーザー発振器の出射ミラーとして機能し、前記結合ミラー板の他方面が前記測定用共振器の入射ミラーとして機能する

ことを特徴とする。

【0012】上記構成によれば、測定用共振器においてレーザー光が共振し、レーザー光の往復反射ごとにレーザー光の一部が被測定ガスによって吸収される。よって、レーザー光の吸収度合いを高めて高感度検出を行える。上記構成では、両面がミラーとなっている結合ミラー板によってレーザー発振器及び測定用共振器が連結され、測定用共振器での光吸収がレーザー発振器での発振作用に影響を与えることになり、結果として、光検出器で検出される光量の低下度合いをより顕著にすることができる。すなわち、結合ミラー板を介して、レーザー発振器と測定用共振器との間で若干のレーザー光が行き来しており、測定用共振器からレーザー発振器へ漏れるレーザー光の量が減少すれば、それだけレーザー発振器で增幅生成されるレーザー光の強度が低下する。そして、その影響がフィードバックして測定用共振器に及び、結果として、光検出値のふれ幅が大きくなる。

【0013】(2) 上記目的を達成するために、本発明は、第1のレーザー媒質が入れられた第1のレーザー媒質セルを含み、第1のレーザー光を出射する第1のレーザー発振器と、前記第1のレーザー発振器と並列に設けられ、第2のレーザー媒質が入れられた第2のレーザー媒質セルを含み、第2のレーザー光を出射する第2のレーザー発振器と、前記第1及び第2のレーザー発振器に跨って直列配置され、被測定ガスが入れられる吸収セルを含み、前記第1及び第2のレーザー光を共振させる測定用共振器と、を含み、前記第1及び第2のレーザー発振器と前記測定用共振器は結合ミラー板を介して連結され、前記結合ミラー板の一方が前記レーザー発振器の出射ミラーとして機能し、前記結合ミラー板の他方面が前記測定用共振器の入射ミラーとして機能することを特徴とする。

【0014】上記構成によれば、1つの測定用共振器に対して複数のレーザー発振器を利用して同時に複数のレーザー光を通過させることができる。本発明の望ましい態様では、前記吸収セルを交換する吸収セル交換手段を含む。

【0015】(3) 上記目的を達成するために、本発明は、第1のレーザー媒質が入れられた第1のレーザー媒質セルを含み、第1のレーザー光を出射する第1のレーザー発振器と、前記第1のレーザー発振器と並列に設けられ、第2のレーザー媒質が入れられた第2のレーザー媒質セルを含み、第2のレーザー光を出射する第2のレーザー発振器と、前記第1及び第2のレーザー発振器に跨って直列配置され、サンプルガスが入れられた第1の吸収セル及び規準ガスが入れられた第2の吸収セルが選択使用され、前記第1及び第2のレーザー光を共振させる測定用共振器と、前記第1の吸収セル及び前記第2の吸収セルを交換するための交換機構と、前記サンプルガスによる前記第1及び第2のレーザー光の吸収と前記規

準ガスによる前記第1及び第2のレーザー光の吸収に基づいて、同位体の濃度比を演算する演算手段と、を含み、前記第1及び第2のレーザー発振器と前記測定用共振器は結合ミラー板を介して連結され、前記結合ミラー板の一方面が前記レーザー発振器の出射ミラーとして機能し、前記結合ミラー板の他方面が前記測定用共振器の入射ミラーとして機能することを特徴とする。

【0016】上記構成によれば、第1の吸収セル及び第2の吸収セルが交互に利用されて、サンプルガス及び規準ガスでの第1及び第2のレーザー光の吸収が測定され、この測定結果に基づいて原子又は分子の濃度比が演算される。上記の交換機構は、例えば吸収セルを収容するホルダ、スリットあるいはスライド機構などを含むもので、セルの交換は手作業で又は自動的に行われる。

【0017】なお、規準ガスにおける同位体の濃度比が既知であるならば、規準ガスを通過した2つのレーザー光の光吸収量（あるいは光量）に基づいて、サンプルガスを通過した2つのレーザー光の光吸収量（あるいは光量）から、サンプルガス中の同位体の濃度比を換算できる。

【0018】本発明の望ましい態様では、前記第1のレーザー媒質は $^{13}\text{CO}_2$ を有し、前記第2のレーザー媒質は $^{12}\text{CO}_2$ を有し、前記演算手段は、前記サンプルガス中における $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の濃度比を演算する。すなわち、第1のレーザー光及び第2のレーザー光はそれぞれ測定しようとする同位体の共鳴吸収線にそれぞれ一致するように生成される。望ましくは、前記サンプルガスは呼気である。

【0019】(4) 上記目的を達成するために、本発明は、レーザー媒質が入れられる主導波路が形成された基板と、前記主導波路の一方端に設けられ、前記主導波路によって生成されるレーザー光を反射する第1のミラー隔壁と、前記主導波路の他方端に設けられた中間隔壁と、前記中間隔壁に対してセル収納空間を介して設けられ、前記レーザー光を反射する第2のミラー隔壁と、前記セル収納空間に挿入され、被測定ガスが入れられる副導波路が形成された吸収セルと、を含み、前記中間隔壁の一方面は、前記主導波路でレーザー光の発振を行わせるための出射ミラーとして機能し、前記中間隔壁の他方面は、前記副導波路で前記レーザー光を共振させるための入射ミラーとして機能することを特徴とする。

【0020】上記のような導波路型の複合共振器によれば、より高感度の測定を実現でき、また装置を小型化できる。更に温度管理の面でもメリットがある。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0022】図1には、本実施形態に係るガス測定装置である同位体濃度比測定装置の全体構成がブロック図として示されている。この装置は、レーザー光の吸収を利

用して同位体の濃度比を測定する装置であり、特に、上述したヘリコバクター・ピロリの検査のために、試薬投与後における被検者の呼気中の同位体の濃度比 ($^{12}\text{CO}_2 : ^{13}\text{CO}_2$) を分析する呼気分析装置である。

【0023】図1において、共振器ユニット100は、レーザー光の生成機能と被測定ガスによる光吸収の測定機能の2つの機能を兼ね備えている。

【0024】具体的に説明すると、この共振器ユニット100は、並列配置された2つのレーザー共振器（発振器）114、116とそれらに跨って直列配置された外部共振器（測定用共振器）118とで構成される。レーザー共振器114は、レーザー媒質セル114aと、その両端に設けられた2つのミラー114b、114cと、で構成される。レーザー共振器116も同様に、レーザー媒質セル116aと、その両端に設けられた2つのミラー116b、116cと、で構成される。外部共振器118は、互いに置換される検体ガス用吸収セル120及び基準ガス用吸収セル122と、セットされた吸収セルの両端に位置するミラー118b、118c及び118aと、で構成される。

【0025】レーザー媒質セル114a及び116aは、一般的炭酸ガスレーザー装置に含まれるレーザー媒質セルと同様の構造及び機能を有し、よって、それぞれ一般の炭酸ガスレーザーと同様のガス組成（例えば CO_2 、 N_2 、 He ）及び分圧比を有する。ただし、レーザー媒質セル116aでは、 CO_2 ガスとして通常の CO_2 ガス ($^{12}\text{CO}_2$ ガス) が利用されている。これは、同位体の存在比が自然の同位体存在比 ($^{12}\text{CO}_2 : ^{13}\text{CO}_2$ が 99 : 1) であるガスである。一方、レーザー媒質セル114aでは、 $^{13}\text{CO}_2$ が主体となった CO_2 ガス ($^{13}\text{CO}_2$ ガス) が利用されている。従って、レーザー媒質セル116aは、 $10.6\mu\text{m}$ を中心とした波長のレーザー光を誘起し、レーザー媒質セル114aは、 $11.0\mu\text{m}$ を中心とした波長のレーザー光を誘起する。

【0026】本実施形態の装置は、呼気中における $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の濃度比を測定するものであるため、上記のようにレーザー媒質として $^{12}\text{CO}_2$ ガスと $^{13}\text{CO}_2$ ガスとが利用される。もちろん、他の同位体濃度比を測定する場合には、その測定を行う同位体ごとに、光吸収を生じる固有の波長をもったレーザー光を生成するレーザー媒質を用意する。

【0027】レーザー共振器114及び116において、ミラー114b、116bは完全反射を生ずるミラーであり、一方、ミラー114c、116cは一部（例えば1%の光量）を透過させるミラーである。すなわち、ミラー114c、116cを介してレーザー光が出射される。外部共振器118において、ミラー118aは、一部のレーザー光を透過させるミラーであり、すなわち出射ミラーである。なお、それらのミラーはミラー基板上に形成されている。

【0028】本実施形態において、ミラー114c及びミラー118bは同一の基板の両面に形成され、すなわち結合ミラー102が構成されている。これと同様に、ミラー116c及びミラー118cも同一の基板の両面に形成され、すなわち結合ミラー104が構成されている。つまり、そのような2つの結合ミラー102、104によって、2つのレーザー共振器114、116と外部共振器118が連結されている。これらの結合ミラー102、104は、レーザー共振器114、116から外部共振器118への一部のレーザー光の透過を許容し、かつ、外部共振器118からレーザー発振器114、116へのわずかのレーザー光の戻りを許容する。このため、外部共振器118での光吸収がレーザー発振器114、116での発振作用に直接影響を与えることになる。これについては後に詳述する。

【0029】これらのミラーは光軸に対して垂直に配置され、例えば公知の誘電体多層膜や金蒸着膜で構成される。各ミラーの表面は平面であってもよいが、集光性を高めるために湾曲していてもよい。

【0030】なお、図1に示す例では、2つのレーザー媒質セル114a、116aすなわち2つのレーザー光に対して別体のミラー114b、116bを設けたが、それらを一体化してもよい。これとは逆に、図1に示す例では、2つのレーザー光に対して一体化されたミラー118aを設けたが、それを各レーザー光に対応させて2分割してもよい。

【0031】本実施形態の装置において、吸収セル120及び122は、ガスによるレーザー光の吸収を測定するための機構である。それらは、結合ミラー102、104とミラー118aとの間に設定される収納空間に選択的に収納される。各吸収セル120及び122は、例えば円柱状や各柱状のガラスバルブとして形成され、その内部ガス圧は例えば数Torr-100Torrである。2つのミラー間で各レーザー光が共振するようにミラー間の距離などが設定される。

【0032】検体ガス用の吸収セル120には、被検者の呼気として検体ガス（サンプルガス）が封入される。その呼気は、¹³Cによってラベリングされた尿素系試薬を被検者に経口投与してから一定時間後、当該被検者から採取されたものである。規準ガス用の吸収セル122には、自然界の同位体存在比をもったCO₂ガスか、あるいは上記の尿素系試薬投与前の被検者の呼気が封入される。

【0033】上記の吸収セル120及び122の交換は、この実施形態では手作業により行われているが、例えば交換装置148などを設け、その交換を自動化して

もよい。

【0034】レーザー発振器114、116でレーザー発振を生じさせるために、及び、吸収セル120、122で光吸収を生じさせるために、各セルあるいはセル近傍には放電電極（又は放電コイル）などが設けられているが、図示省略されている。それらの放電装置には放電用電源147からの交流又は直流の高圧電力が供給される。

【0035】以上のような共振器ユニット100によれば、レーザー発振器114、116で生成された2つのレーザー光が同時に並行に外部共振器118に導入され、その外部共振器118のミラー118b、118cとミラー118aとの間でレーザー光が往復反射を繰り返し共振することになる。その際、吸収セル内で放電によって励起されたガス分子によってレーザー光が選択的に吸収される。このため、長い測定セルを構成した場合と同様に高い感度を得られる。また、装置を小型化でき、かつ使用するガスの量を低減できるという利点がある。

【0036】そして、本実施形態では、吸収セルでレーザー光が吸収されると、その影響が結合ミラー102、104を介してレーザー発振器114、116に及んで、レーザー光の発振作用が弱められることになる。そのため、外部共振器118から出射するレーザー光も弱まることになり、ガスによる吸収に起因して大きな変化を取り出すことができる。

【0037】光検出器130、132は、光量に従ったレベルの信号を出力する光センサであり、それらの出力信号は、増幅器134、136で増幅された後、A/D変換器138、140でデジタル信号に変換される。そして、そのデジタル信号がメモリ142にいったん格納される。すなわち、検体ガスに対する測定と規準ガスに対する測定とではセル交換に伴う時間差があり、その時間差を吸収するために信号が一時記憶されている。演算回路144はマイコンなどで構成され、後述のように、メモリ142に記憶された検体ガスについての2つの光量検出結果と規準ガスについての2つの光量検出結果とに基づいて、同位体の濃度比すなわち¹²CO₂と¹³CO₂の濃度比を演算する回路である。その演算された濃度比は、表示器146に数値として表示される。その数値に基づいて、ヘリコバクター・ピロリの有無の判定及び定量を行って、その判定結果を表示してもよい。

【0038】上記演算回路は、例えば、以下のような計算を実行して濃度比を演算する。

【0039】

【数1】

$$\left(\frac{m_{^{13}CO_2}}{m_{^{12}CO_2}} \right)_{mes} = \frac{I_M^{11}}{I_M^{10.6}} \times \frac{I_{REF}^{10.6}}{I_{REF}^{11}} \left(\frac{m_{^{13}CO_2}}{m_{^{12}CO_2}} \right)_{ref}$$

ただし、
【数2】

$$\left(\frac{m_{^{13}CO_2}}{m_{^{12}CO_2}} \right)_{mes}$$

は、サンプルガスについて $^{12}CO_2$ に対する $^{13}CO_2$ の濃度比を示しており、

【数3】

$$\left(\frac{m_{^{13}CO_2}}{m_{^{12}CO_2}} \right)_{ref}$$

は、自然又は標準ガスの $^{12}CO_2$ に対する $^{13}CO_2$ の濃度比（既知の値）を表している。また、 I^{11}_m は第1のレーザー光（ $^{13}CO_2$ レーザー光）がサンプルガスによって吸収を受けた場合の吸収の相対値（光量検出値）を示しており、 $I^{10.6}_m$ は第2のレーザー光（ $^{12}CO_2$ レーザー光）がサンプルガスによって吸収を受けた場合の相対値を示しており、 $I^{10.6}_{REF}$ は第2のレーザー光が標準ガスによって吸収を受けた場合の相対値を示しており、 I^{11}_{REF} は第1のレーザー光が標準ガスによって吸収を受けた場合の相対値を示している。

【0040】上記の実施形態では、検体ガス及び標準ガスについての第1のレーザー光の光量及び第2のレーザー光の光量の比を利用して濃度比の演算を行ったが、それらの光量の差を利用して濃度比を演算することもできる。この場合には、例えば、標準ガスを利用して2つのレーザー光の光量の差がゼロになるように増幅度等を調整し、その上で、検体ガスについて2つのレーザー光の光量を検出してその差から濃度比を換算してもよい。なお、上記の共振器ユニット100を冷却する装置を設けるのが望ましい。

【0041】次に、図2に基づいて共振器ユニットの一例について説明する。図2には、図1に示した共振器ユニット100を導波路型として構成した場合の例が示されている。

【0042】平板状の本体151は、セラミック基板などで構成され、その本体151には切削加工などによって互いに平行に溝状の2つの導波路166、168が形成される。また、本体151には後述のセル収納空間（吸収セル位置決め用スリット）170が形成される。更に、本体151における2つの導波路166、168の一方端及び他方端、並びに、その他方端からセル収納空間170の幅だけ離れた位置には溝160、162、164が形成される。溝160にはミラー隔壁156が挿入配置され、溝162には結合ミラーをなす中間隔壁154が挿入配置され、溝164にはミラー隔壁158が挿入配置される。ミラー隔壁156及びミラー隔壁158の共振器内部に向く面はミラー156A、158A

を構成している。中間隔壁154は、レーザー光を透過する部材で構成され、その一方がレーザー共振器の出射ミラー154Aとして機能し、その他方が外部共振器の入射ミラー154Bとして機能する。

【0043】本体151に上記のような各隔壁が挿入配置された後、本体151に対してカバー152が接合される。なお、各部材の接合には例えば接着剤などが利用される。本体151にカバー152が取り付けられた状態では、導波路166、168はミラー隔壁156及び結合ミラーをなす中間隔壁154によって密封される。導波路166には、第1のレーザー媒質である $^{13}CO_2$ ガスが充填され、導波路168には第2のレーザー媒質である $^{12}CO_2$ ガスが充填される。

【0044】セル収納空間170は、スリット状に形成され、そのセル収納空間170内には検体ガス用の吸収セル172又は標準ガス用の吸収セル174が選択的に挿入配置される。

【0045】吸収セル172は例えばセラミック基板で構成され、前記2つの導波路166、168に対応して細径の2つの導波路176、178が形成されている。2つの導波路176、178は、互いにその中央部が連通路によって連通されている。導波路176にはポート172Aが接続され、一方、導波路178にはポート172Bが接続されている。各ポート172A、172Bにはそれぞれ図示されていないコックなどが接続される。よって、一方のポートを利用して2つの導波路176、178内に検体ガスが導入され、測定終了後、他方のポートを利用して2つの導波路176、178内からその検体ガスが排気される。

【0046】吸収セル174は、上記の吸収セル172と同様にセラミックなどで構成され、吸収セルと同一の形態を有するものである。すなわち、2つの導波路180、182、それを連通する連通路、ポート174A、174Bを有し、標準ガスが導入・排気される。

【0047】いずれかの吸収セル172、174が上記のセル収納空間170に挿入されると、各導波路176、178、180、182の一方端が中間隔壁154によって密閉され、他方端がミラー隔壁158によって密閉される。従って、本実施形態では、セル収納空間170内に吸収セル172、174が完全に挿入された状態でガスの導入が行われ、測定後においては、その挿入状態でガス排出が行われる。もちろん、吸収セル172及び174に各導波路の両端を密閉する透明部材を設けてもよい。

【0048】なお、図2においては、各導波路内でガス放電を行わせるために、各導波路近傍に放電用電極が設けられるが、それは図示省略されている。また、複合共振器を冷却する冷却装置を設けるのが望ましいが、図示省略されている。

【0049】図2に示した共振器ユニットにおいて、導

波路166、168で生成される光が2つのミラー156A、154Aで往復反射して互いに平行な2つのレーザー光が生成され、その2つのレーザー光がそれぞれ導波路180、182に導入される。その導波路180、182では、レーザー光が往復反射し、その往復経路において各レーザー光はガスによって吸収を受けることになる。ミラー158Aは各レーザー光の一部を通過させるものであり、そのミラーを通過した各レーザー光が光検出器で検出される。

【0050】この導波路型の共振器ユニットを利用した場合においても、結合ミラーの作用によって、ガスによるレーザー光の吸収をより顕著に検出できる。

【0051】なお、例えばミラー118aを光軸方向に一定周期で掃引する装置を設けても良い。そのような装置によれば、外部共振器118において光路長の誤差などがあっても、レーザー光を繰り返し同調させることができる。

【0052】上記の複合共振器は、例えばアルミニナ、窒化アルミニなどのセラミックで構成され、その各導波路は例えば内径2-3mm程度の円形又は角形の細い穴である。このように屈折率の高い物質で囲まれた細径孔は光に対して漏洩導波路として機能する。この場合、若干の漏洩損失はあるものの、レーザー光のような低入射角度が得られる光に対してはその漏洩損失は極めて少なく、低損失型の光導波路を構成できる。また、本実施形態では、そのような導波路をレーザー媒質セル及び吸収セルとして利用しているので、その中に充填されるガスの最良放電条件を比較的高いガス圧とすることができます。よ

って、このような導波路型の複合共振器によれば、単位長さ当たりの利得あるいは吸収を大きく取れるので、非導波路タイプの複合共振器に比べて高感度を得られる。また、複合共振器自体を小型化できるので、必要なガスの量を削減できる利点がある。また、上記のように複合共振器をセラミックで構成すると、その熱伝導度が大きいため、より良好な利得、吸収係数を期待でき、また、良好な冷却を行えるので、温度安定性の面でも優れている。しかも、複数の導波路を同一の基板上に密接して形成できるので、それらの間での温度バランスを容易に確保できる利点もある。更に、多数の導波路を並列に、しかもコンパクトに形成できるので、多数の試料を同時に短時間で処理する並列処理を実現できるという面もある。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、レーザー光の吸収を利用して被測定ガスの分析・測定を高感度かつ低成本で行える。また、呼気分析を行う場合に少量の呼気で十分な感度を得られる。

【図面の簡単な説明】

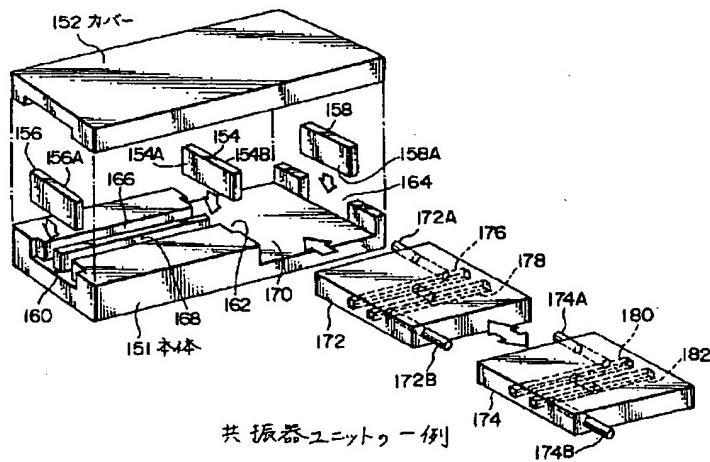
【図1】 本発明に係る同位体濃度比測定装置の実施形態を示す図である。

【図2】 共振器ユニットの一例を示す図である。

【符号の説明】

100 共振器ユニット、114, 116 レーザー共振器、118 外部共振器、102, 104 結合ミラー、106 検体ガス、108 標準ガス、110 放電用電源、112 交換装置、114a, 114b, 114c, 116a, 116b, 116c, 118a, 118b, 118c, 120, 122, 124, 126, 128, 130, 132, 134, 136, 138, 140, 142, 144, 146 検出器、147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 999, 1000, 1001, 1002, 1003, 1004, 1005, 1006, 1007, 1008, 1009, 1009, 1010, 1011, 1012, 1013, 1014, 1015, 1016, 1017, 1018, 1019, 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1024, 1025, 1026, 1027, 1028, 1029, 1029, 1030, 1031, 1032, 1033, 1034, 1035, 1036, 1037, 1038, 1039, 1039, 1040, 1041, 1042, 1043, 1044, 1045, 1046, 1047, 1048, 1049, 1049, 1050, 1051, 1052, 1053, 1054, 1055, 1056, 1057, 1058, 1059, 1059, 1060, 1061, 1062, 1063, 1064, 1065, 1066, 1067, 1068, 1069, 1069, 1070, 1071, 1072, 1073, 1074, 1075, 1076, 1077, 1078, 1079, 1079, 1080, 1081, 1082, 1083, 1084, 1085, 1086, 1087, 1088, 1089, 1089, 1090, 1091, 1092, 1093, 1094, 1095, 1096, 1097, 1098, 1099, 1099, 1100, 1101, 1102, 1103, 1104, 1105, 1106, 1107, 1108, 1109, 1109, 1110, 1111, 1112, 1113, 1114, 1115, 1116, 1117, 1118, 1119, 1119, 1120, 1121, 1122, 1123, 1124, 1125, 1126, 1127, 1128, 1129, 1129, 1130, 1131, 1132, 1133, 1134, 1135, 1136, 1137, 1138, 1139, 1139, 1140, 1141, 1142, 1143, 1144, 1145, 1146, 1147, 1148, 1149, 1149, 1150, 1151, 1152, 1153, 1154, 1155, 1156, 1157, 1158, 1159, 1159, 1160, 1161, 1162, 1163, 1164, 1165, 1166, 1167, 1168, 1169, 1169, 1170, 1171, 1172, 1173, 1174, 1175, 1176, 1177, 1178, 1179, 1179, 1180, 1181, 1182, 1183, 1184, 1185, 1186, 1187, 1188, 1189, 1189, 1190, 1191, 1192, 1193, 1194, 1195, 1196, 1197, 1198, 1199, 1199, 1200, 1201, 1202, 1203, 1204, 1205, 1206, 1207, 1208, 1209, 1209, 1210, 1211, 1212, 1213, 1214, 1215, 1216, 1217, 1218, 1219, 1219, 1220, 1221, 1222, 1223, 1224, 1225, 1226, 1227, 1228, 1229, 1229, 1230, 1231, 1232, 1233, 1234, 1235, 1236, 1237, 1238, 1239, 1239, 1240, 1241, 1242, 1243, 1244, 1245, 1246, 1247, 1248, 1249, 1249, 1250, 1251, 1252, 1253, 1254, 1255, 1256, 1257, 1258, 1259, 1259, 1260, 1261, 1262, 1263, 1264, 1265, 1266, 1267, 1268, 1269, 1269, 1270, 1271, 1272, 1273, 1274, 1275, 1276, 1277, 1278, 1279, 1279, 1280, 1281, 1282, 1283, 1284, 1285, 1286, 1287, 1288, 1289, 1289, 1290, 1291, 1292, 1293, 1294, 1295, 1296, 1297, 1298, 1299, 1299, 1300, 1301, 1302, 1303, 1304, 1305, 1306, 1307, 1308, 1309, 1309, 1310, 1311, 1312, 1313, 1314, 1315, 1316, 1317, 1318, 1319, 1319, 1320, 1321, 1322, 1323, 1324, 1325, 1326, 1327, 1328, 1329, 1329, 1330, 1331, 1332, 1333, 1334, 1335, 1336, 1337, 1338, 1339, 1339, 1340, 1341, 1342, 1343, 1344, 1345, 1346, 1347, 1348, 1349, 1349, 1350, 1351, 1352, 1353, 1354, 1355, 1356, 1357, 1358, 1359, 1359, 1360, 1361, 1362, 1363, 1364, 1365, 1366, 1367, 1368, 1369, 1369, 1370, 1371, 1372, 1373, 1374, 1375, 1376, 1377, 1378, 1379, 1379, 1380, 1381, 1382, 1383, 1384, 1385, 1386, 1387, 1388, 1389, 1389, 1390, 1391, 1392, 1393, 1394, 1395, 1396, 1397, 1398, 1399, 1399, 1400, 1401, 1402, 1403, 1404, 1405, 1406, 1407, 1408, 1409, 1409, 1410, 1411, 1412, 1413, 1414, 1415, 1416, 1417, 1418, 1419, 1419, 1420, 1421, 1422, 1423, 1424, 1425, 1426, 1427, 1428, 1429, 1429, 1430, 1431, 1432, 1433, 1434, 1435, 1436, 1437, 1438, 1439, 1439, 1440, 1441, 1442, 1443, 1444, 1445, 1446, 1447, 1448, 1449, 1449, 1450, 1451, 1452, 1453, 1454, 1455, 1456, 1457, 1458, 1459, 1459, 1460, 1461, 1462, 1463, 1464, 1465, 1466, 1467, 1468, 1469, 1469, 1470, 1471, 1472, 1473, 1474, 1475, 1476, 1477, 1478, 1479, 1479, 1480, 1481, 1482, 1483, 1484, 1485, 1486, 1487, 1488, 1489, 1489, 1490, 1491, 1492, 1493, 1494, 1495, 1496, 1497, 1498, 1499, 1499, 1500, 1501, 1502, 1503, 1504, 1505, 1506, 1507, 1508, 1509, 1509, 1510, 1511, 1512, 1513, 1514, 1515, 1516, 1517, 1518, 1519, 1519, 1520, 1521, 1522, 1523, 1524, 1525, 1526, 1527, 1528, 1529, 1529, 1530, 1531, 1532, 1533, 1534, 1535, 1536, 1537, 1538, 1539, 1539, 1540, 1541, 1542, 1543, 1544, 1545, 1546, 1547, 1548, 1549, 1549, 1550, 1551, 1552, 1553, 1554, 1555, 1556, 1557, 1558, 1559, 1559, 1560, 1561, 1562, 1563, 1564, 1565, 1566, 1567, 1568, 1569, 1569, 1570, 1571, 1572, 1573, 1574, 1575, 1576, 1577, 1578, 1579, 1579, 1580, 1581, 1582, 1583, 1584, 1585, 1586, 1587, 1588, 1589, 1589, 1590, 1591, 1592, 1593, 1594, 1595, 1596, 1597, 1598, 1599, 1599, 1600, 1601, 1602, 1603, 1604, 1605, 1606, 1607, 1608, 1609, 1609, 1610, 1611, 1612, 1613, 1614, 1615, 1616, 1617, 1618, 1619, 1619, 1620, 1621, 1622, 1623, 1624, 1625, 1626, 1627, 1628, 1629, 1629, 1630, 1631, 1632, 1633, 1634, 1635, 1636, 1637, 1638, 1639, 1639, 1640, 1641, 1642, 1643, 1644, 1645, 1646, 1647, 1648, 1649, 1649, 1650, 1651, 1652, 1653, 1654, 1655, 1656, 1657, 1658, 1659, 1659, 1660, 1661, 1662, 1663, 1664, 1665, 1666, 1667, 1668, 1669, 1669, 1670, 1671, 1672, 1673, 1674, 1675, 1676, 1677, 1678, 1679, 1679, 1680, 1681, 1682, 1683, 1684, 1685, 1686, 1687, 1688, 1689, 1689, 1690, 1691, 1692, 1693, 1694, 1695, 1696, 1697, 1698, 1699, 1699, 1700, 1701, 1702, 1703, 1704, 1705, 1706, 1707, 1708, 1709, 1709, 1710, 1711, 1712, 1713, 1714, 1715, 1716, 1717, 1718, 1719, 1719, 1720, 1721, 1722, 1723, 1724, 1725, 1726, 1727, 1728, 1729, 1729, 1730, 1731, 1732, 1733, 1734, 1735, 1736, 1737, 1738, 1739, 1739, 1740, 1741, 1742, 1743, 1744, 1745, 1746, 1747, 1748, 1749, 1749, 1750, 1751, 1752, 1753, 1754, 1755, 1756, 1757, 1758, 1759, 1759, 1760, 1761, 1762, 1763, 1764, 1765, 1766, 1767, 1768, 1769, 1769, 1770, 1771, 1772, 1773, 1774, 1775, 1776, 1777, 1778, 1779, 1779, 1780, 1781, 1782, 1783, 1784, 1785, 1786, 1787, 1788, 1789, 1789, 1790, 1791, 1792, 1793, 1794, 1795, 1796, 1797, 1798, 1799, 1799, 1800, 1801, 1802, 1803, 1804, 1805, 1806, 1807, 1808, 1809, 1809, 1810, 1811, 1812, 1813, 1814, 1815, 1816, 1817, 1818, 1819,

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 前川 寛
東京都三鷹市牟礼6丁目22番1号 アロカ
株式会社内

(72)発明者 川那辺 純一
東京都三鷹市牟礼6丁目22番1号 アロカ
株式会社内